

公開特許公報

⑯ 特開昭 50-123761

⑯ 公開日 昭50. (1975) 9.29

⑯ 特願昭 49-11625

⑯ 出願日 昭49. (1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

序内整理番号

6843 48

6692 48

6692 48

⑯ 日本分類

250C/21.83

250C/42.181

250A294

⑯ Int. Cl.

C08L 27/06

C08L 33/12

特許願 (特許請求の範囲) (1)

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 斎藤英雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発名者 東島県笑谷志西第3丁目、木戸延祐

井手文彦 (ほか 2 名)

4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4521 (六代)

1603 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 市川春二郎

金澤博三

〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内

(6949) 井原士吉 沢 敏 夫

5. 代理人

1通

審査

6. 送付書類の目録

(1) 明細書

1通

(2) 図面

1通

(3) (4) 願書副本

1通

(5) 委任状

1通

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

2(1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 1% (重量%、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 1.0~10
% (重量%、以下同様) と

2(2) (A) 9.0~8.5% のメチルメタクリレート (a)、1.0~8.5% のアクリル酸エチル (b)、および 0.1~1.0% の (c) と共重合可能な单量体 (d) とから得られた共重合体 1.0~10% と (e) 9.0~10.0% のメチルメタクリレートと 0.1~1.0% のこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体 1.0~10% とからなり、(f) 成分の重合系に他の单量体成分を添加して重合するか。もしくは (g) 成分の重合系に他の单量体成分を添加して重合

して得た共重合体に対して 0.1~5% の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも 1.0% 以上が 2.0~3.0%，の粒子径を有する二段重合物 0.1~1.0% とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2(3) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 3.0% 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 9.0~9.5% と

2(4) 9.0~8.5% のメチルメタクリレート (a)、1.0~8.5% のアクリル酸エチル (b)、および 0.1~1.0% の (c) と共重合可能な单量体 (d) とから得られた共重合体 1.0~10% と (e) 9.0~10.0% のメチルメタクリレートと 0.1~1.0% の共重合可能な单量体とから得られた共重合体 1.0~10% とからなり、(f) 成分の重合系に他の单量体成分をそれぞれ別個に乳化重合液、ラテックス状でブレンドした後、該重合液に対して 0.1~5%

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも 50% 以上が 30 ~ 500 メチルメタクリレートを有する共重合物 0.1 ~ 30 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

上 発明の詳細を説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に因し、詳しくは少くとも 50% (重量%、以下同様) 以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート 1.0 ~ 3.0 部、アクリル酸エスチルノローラ 1.0 ~ 3.0 部と共重合可能な单體体 0.1 ~ 3.0 部から得られる共重合成分に 0.1 ~ 3.0% のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体をさらに塩化ビニル系樹脂とから成る良好な加工物性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

より塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられてゐるが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工環境が

性が悪いほか、ゲル化速度や脱敏り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭 40-53311、特公昭 41-1845) 塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、脱敏りが可能となり真空成形、異形押出し等に衝撃的効果が認められ脱敏分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反面、未ゲル化物(フィッシュアイ)が発生し易く、押出しフィルム等をした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上難点がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、耐溶性を殆んど示さない為に塩加ボリマーは既設の未ゲル化物と混て存在しにの際で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は粘度が高いため、成形時にトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点である。

扱いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の諸々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加によつてこれらの欠点がある程度解決されることはよく知られているが、可塑剤の添加は可塑剤の揮発、逃散等の問題を生じる極めて成形品の機械的性質を低下する難点がある。一方、成形品の表面を平滑にし、長時間の成形中から光沢を保持したりゲル化速度を速めたり、脱敏りを可能にしたりという、いかゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する各種の共重合体を加工助剤としてブレンドすることが従来から検討されてきた。しかし、これらはいづれも幾大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンとの共重合体を用いる方法(特公昭 39-21118)は、これを添加した塩化ビニル系樹脂組成物の粘度が低下がごく微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体(特公昭 39-21118)を添加したものは塩化ビニル系樹脂組成物の熱安定

る。又、メチルメタクリレート系重合体は重合体のガラス転移温度(T_g)が高いため、熟化重合にて合成したエマルジョンを調析して得られる粉体は 1% 以下の微粉が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工場上、種々の困難を伴なり。

上記欠点を補うため、順調により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大(約 100 μ)であり、粉体取扱い上極めて有利であるが、順調により本共重合体を製造した場合は生成粒子の多くがエマルジョンが大なるために塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、ブクが多発して良好な成形物を得られない。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の種成や構造に因し、成形性を検討を行つた結果、少くとも 50% 以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート 1.0 ~ 3.0 部、アクリル酸エチルノローラ 1.0 ~ 3.0 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

と共重合可能な单量体の～20%との共重合体とから得られる二段階合物、あるいは重合体混合物に0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも5%以上は0.1～20.0%の粒子径を有した混合物を用いることによつて製造のみならず軟質の塩化ビニル系樹脂成物に付しても優れた分散性を有しを本ら、高濃度膨張してもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く製造での引張り伸度が大なる優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明組成物は

(1) オリゴ塩化ビニルもしくは少くとも5%の单量体、以下同様)以上上の塩化ビニルとこれと共重合可能な单量体と改質共重合体、またはこれらとの混合物(0.1～20%の单量体、以下同様)と

(2)(1) 10～20%のメチルメタクリレート(0.1%～5%のアクリル酸エステル(0.1%以上)と共重合可能な单量体(1)とから得られる混合物(0.1～5%と

と(1)～(2)のこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体(1)～(2)とからなり該(1)～(2)の单量体成分をそれぞれ別相に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして改質共重合体に対し0.1～5%の少くとも一様のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも5%以上が30～300%の粒子径を有した混合物混合物(0.1～20%の单量体とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂成物である。

本発明は塩化ビニル系樹脂本来の特徴を損うことなく更に既々の加工特性を付与し、トルクの増大といふ本質的な問題点を解決し、しかも改質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルへの分散性を改善することによつて成膜分野への加工助剤の進出を可能ならじめた皮にその意義がある。

本発明の構成成分(1)の調製法は、次の二つに大別される。

1) メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体(1)成分)を

(2) 9.0～10.0%のメチルメタクリレートと0.1%のこれと共重合可能な单量体とから得られた共重合体(1)～(2)とからなり(1)成分の混合系に(1)の单量体成分を添加して重合するか、もしくは(1)成分の混合系に(1)の单量体成分を添加して重合した後、改質共重合体に対し0.1～5%の少くとも一様のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも5%以上が30～300%の粒子径を有した二段階合物(0.1～20%の单量体とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂成物；たゞ(1)

(1) オリゴ塩化ビニルもしくは少くとも5%の单量体(0.1%～5%のアクリル酸エステル(0.1%以上)とこれと共重合可能な单量体と改質共重合体又はこれらの混合物(0.1～20%と

(2)(1) 10～20%のメチルメタクリレート(0.1%～5%のアクリル酸エステル(0.1%以上)と改質共重合体(1)～(2)とから得られた共重合体(1)～(2)と

(3) 10～20%のメチルメタクリレート

乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする单量体混合物(1)成分)を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする单量体混合物(1)成分)を乳化重合後、上記(1)の单量体成分を添加重合するか、もしくは、(1)成分および助成分の各单量体成分をそれぞれ別相に乳化重合後、テナクタス状でブレンドする。

2) 上記テナクタスの調製反応の前、もしくは後で、改質共重合体に対し0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく調製；乳化反応中で表面粒子の膨大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、ノフは、重合体自体の構成にあり、他のノフは上記調製物の表面粒子を膨大化させることにより、既々の優れた加工特性を発現させることにある。

主成分の構成について説明する。

構成成分(1)の助成分中、メチルメタクリレート(0.1～5%までアクリル酸エステル(0.1%～5%までであることは、本発明の一つの特

度であり、塗化ビニル系樹脂成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エスチル(4)が α を越えると塗化ビニル系樹脂との相溶性が低下する場合、塗化ビニル系樹脂との混合物の透明性は悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題点をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(4)を α ～ α とすることは、上記からも明らかのように優れた透明性、耐熱着色性ならびに分散性を得るための必要条件である。

以上の理由から、アクリル酸エスチル(4)は α 以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも(4)成分中、1.0%以上が必要である。このことは実施例1、2、3および4の表～1、2、3および4に実験されている。

(4)成分が α ～ α に對して、(4)成分であるメチルメタクリレートを主成分とする共聚合体が α ～ α であることも本発明の特徴の一つである。(4)成分が α 以下であることが表

6以下の一覧で使用する。单量体(4)としては、例えば、ステレン、不飽和ニトリル、ビニルエスチル、あるいはジビニルベンゼン、エチレングリコールメタクリレート等の多官能性单量体ならびヨーブチルメタクリレート、ヨーニチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エスチル等が挙げられる。

(4)成分中、メチルメタクリレートが α ～ α であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なのであつて、(4)が未満では分散性、透明性は良好であつても、高溫での粘度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。(4)成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な单量体としては、それぞの使用目的によつて適宜に使用される。これらの单量体としては、ステレン、不飽和ニトリル、ビニルエスチルあるいはヨーブチルメタクリレート、ヨーニチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エスチル、エチルアクリレート、

ゲル化剤が発生し、(4)、軟質樹脂との配合に關し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高溫での粘度を大にするために、(4)成分は少くとも α 以上が使用される。ノル未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(4)成分と(4)成分の相溶性によつて分散性、透明性、および二次加工性に優れた成物が得られるのである。これらのこととは後記の表～および4に実験されている。

(4)成分中のアクリル酸エスチル(4)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヨーニチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは單独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、ヨーブチルアクリレートが好ましい。

(4)成分中の(4)と共重合可能な单量体(4)は、本発明の特徴を損ねないために各構成要項の α

ヨーニチルヘキシルアクリレート、ヨーブチルアクリレート等のアクリル酸エスチル、更にジビニルベンゼン、エチレングリコールメタクリレート等の多官能性单量体である。

上記二枚成物あるいは混合物は、塗化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる混合度にても優れた分散性を示すが、ゲル化特性、或重合性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の混合度が有利である。例えば α ～ α 、 α ～ α 等 クロロホルム溶液で α ～ α で測定した混合度が、 α 以上が好ましい。

二段重合物ならびに混合物を合成する際の乳化剤では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の混合開始剤が用いられる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に共聚合子の最大化について述べる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性が得られる。しかしすでに述べたよりメチルメタクリレート系の混合体は、それ自身のガラス転移温度が高いために、該混合条件の適正化が難く、該混合粒子が極めて小で、作業性が悪くなるしく悪いため、二次加工性の向上につながる該転移温度の高さが、反面、成形加工時の押出しトルク増大にさしつくために、高圧成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対して0.1～3%の少なくとも一粒のアニオニ性界面活性剤を加え、該転移化させることによって、該混合粒子の肥大化反応を生じさせ、少くとも95%以上が2.0～2.5の粒度分布を有するよう該混合体を製造することによって、上記作業性の問題はもろろんのこと押出しトルクの増大といふ一次加工上の問題点も解決した。

上記説明についての理屈的解説は充分とは言えないが、後記するアニオニ性界面活性剤並

レンスルホン酸ナトリウムとカルムアルテヒドとの複合物などのアニオニ性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の混合体に対して0.1～3%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。3%をとえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が悪われてくるので好ましくない。

上記アニオニ性界面活性剤は適度の水溶液にして混合体ラテックス中に添加し、該を含む該混合液中で調和、固化させるが、混合体ラテックスの調和後アニオニ性界面活性剤を加え、つづいて該転移化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

該固相としては、使用するアニオニ性界面活性剤の種類によって使いわけられるが、一般に酸化鉄もしくは、鐵、錫等用系が選択される。

添加剤としては、上記アニオニ性界面活性剤以外にカチオニ性界面活性剤、ノニオニ性界面活性剤等を用いることなどが不可欠ではないが、そ

れマルジョン粒子の表面に吸着され、該を含む該混合液中でくりかえされる粒子間の衝突中表面の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行していくのである。従つて、以下の結果は容易による。以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表面に残存する中和されたアニオニ性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合一例の溶剂としての働きを持つため、成形時のトルクは増大せず、かくして得られたメチルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる混合体が合成される。

上記アニオニ性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロダン酸リナリド、フェニルポリエトキシアルキルサルファート桂、ジアルキルスルホン酸ナトリウム、リン酸アルキルエスチル桂及びナフタ

れぞれ調和反応の可否、塩化ビニル樹脂への帶性の有無等によりその結果は違るしく小さい。

又、混合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他のもののが、問題を想起して示すられる。例えば、ジイオクチルフルオレート十級不飽和オフを多量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のアフを発生し使用することができない。かくしてアニオニ性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記混合体は乾燥中に二次凝聚によってみかけ上2.0～2.5以上の該混合粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオニ性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に構造が異なり、ヘンシユルミオサ等で容易に分析され、かくして少くとも95%以上が2.0～2.5の粒度を有する共重合体が得られる。

次に塩化ビニル系樹脂(I)と(I)成分および(I)成分からなる混合体調成物ととの混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができる。

耐候性ない。荷られた塩化ビニル接着剤組成物は安息香、滑剤、耐候性強化剤、可塑剤、着色剤、充電剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

搅拌機および遮光冷却器つち反応器に、蒸留水200g、ジアルキルスルファオ酸鉄エステルソーダ液1.5g、過酸化アンモニウム0.2gならびにメチルメタクリレート2.0g、エチルアクリレート3.0g、ルーオクチルスルカブタノの0.2gとを仕込み、容器内を遮光にて搅拌したのち、搅拌下、反応容器を40℃に昇温し、時間加熱搅拌して反応を発動させた(即ち構成要素の約成分に相当)。その後メチルスチタリレート1.5gとブチルメタクリレート1.5gとの混合物(即ち構成要素の約成分に相当)を3.0分間で連続添加し、添加後、更に1時間3.0分搅拌搅拌後、冷却する。更に生成ラテックス中は30.0~30.5=1.5%, 13.0~10.0g=5.0%, 1.00~0.50=0.5%, 0.3~0.2g=0.4%, 0.1g以下が0.1gで極めて微量が多かつた。更に試料同の合皮手触にをもつて1.0gのメチルメタクリレート、3.0gのエチルアクリレートを混合後、1.5gのメチルメタクリレートと1.5gのブチルメタクリレートとを混合混合したものを比較例1とした。更に、3.0gのメチルメタクリレートと2.0gのエチルアクリレートを混合後、3.0gのメチルメタクリレートと1.5gのブチルメタクリレートとの混合物(即ち構成要素としてはメチルメタクリレート2.0g、ブチルメタクリレート3.0gの割合となる)を混合混合して比較例2とした。また、同様にして3.0gのメチルメタクリレートと3.0gのエチルアクリレートを混合後、3.0gのメチルメタクリレートと1.5gのブチルメタクリレートとの混合物(即ち構成要素としてはメチルメタクリレート3.0gの割合となる)を混合混合して比較例3とした。更に遮光の乳

の混合体に対して、(1)のオレイン酸カリウムを加え、ノリ分間搅拌したのち減圧と塩化アルミニウムを用いて搅拌し、过滤、水洗、乾燥して試料(1)を得た。同様な操作にて試料(2), (3)を合成した。但し試料(1)は(1)の部のメチルメタクリレートと(2)部のエチルアクリレートとを乳化混合後、この混合液に(3)部のメチルメタクリレートと(2)部のブチルメタクリレートの混合物を添加して混合したものであり、また、試料同は(2)部のメチルメタクリレートと(3)部のエチルアクリレートとを乳化混合後、(1)部のメチルメタクリレートと(2)部のブチルメタクリレートの混合物を添加させたものである。

実施例1の粒度分布を測定したところ、300~400μ=2.21%, 150~100μ=2.9%, 100~50μ=3.18%, 50~25μ=2.0~2.2%, 25μ以下=0.4%であり、試料(1)はもく試料同様の範囲にあつた。又、(2)のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料(1)と全く同一の方法にて比較例1を合成した。粒度

化混合の方法にて(1)部のメチルメタクリレートと(2)部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例4)、(1)部のメチルメタクリレートと(3)部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例5)ならびガリメチルメタクリレート(比較例6)を合成した。上記試料を、0.1g/100mlクロロキルム濃度中でよりにて測定した透光粘度はいずれも3.0~4.0の間であつた。

上記試料の各3部をガリ塩化ビニル(平均重合度、77.5)1.0g、ジアルキルアレート1.5g、ブチルスチアレート1.0gおよび滑剤0.2gと共にヘンケルミキサーにて混合し、内温ノ30℃にてブレンドを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ガリ塩化ビニル(平均重合度1100)1.0g部、ジオクチルフェノートタノ部、エボキシ系安定剤1部、滑剤0.2部に上記試料3部を入れ、ヘンケルミキサーにてノ30~ノ40℃で遮光温しブレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて、各工種を検討した結果を表ノに示した。

以下原稿

表ノ 亜成分の配合量と機械的性質

試験番号	二段重合物の構成 亜成分と割合			加工性			米ノ メチルメタクリレート 米ヨ エチルアクリレート 米ヲ ブチルメタクリレート 米メ 0=0.109/100gM カロロホルム中の溶 度(%)	米シ オーダイオーダー押出機を用いて厚み0.2mm のシートを作成(押出機温度 $\theta_1=120$, $\theta_2=160$, $\theta_3=180$, $\theta_4=190$, ダイ ス=1.0で)し、未ゲル化物の量を肉眼測定 した。Aがなし、Bが無数にある場合で、D はその中間点とする。	米テ 上記オーダイシートをノミでにて加圧プレス して厚さ2mmのプレス板を作成し、 20×20 cm に切、透明性に検討した。	米ナ アラベンダーブラステコーダーを用いて、機械 的性質を測定した。
	米メ RNA-NA-SSA-PNA 90/5/5	米モ 未ゲル化物 量(%)	米シ 溶度 (%)	米テ 引張強 度(MPa)	米ナ 引張強 度(MPa)	米ハ 引張強 度(MPa)				
例	7.0	40	9	1.5	A	>4.0	1.7	0.3	4.0	
例	5.0	30	21	2	A	>4.0	1.0	0.3	5.1	
例	2.5	20	47	4	A	4.0	2.3	0.3	4.0	
比較例	0.0	30	27	2	A	>4.0	1.7	0.3	5.3	
例	7.0	30	4.7	9	A	30	34.5	0.3	—	
例	5.0	20	24	6	A	4.0	4.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	
例	3.0	20	27	2	A	4.0	2.7	1.0	—	

り温度170°C、回転数30 rpm、充填量60g、子熱1分の条件下で混練り温度が最大値を示すまでの時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。

米シ
米シと同一条件にて示すトルクの最大値を測定トルクの小さい程成形時の押出しトルクが小。

米メ
オレインチロールを用い、1.40×1.55cmの条件下にて10分間混練後、得られたチロールシートをノミで 2×2 cmの条件で加圧成形し、得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼測定した。Aが分離性の良いもの、Bは未ゲル化物が多数残るもので、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、併成分中のエチルアクリレートが優位性である比較例(例)あるいは併成分中のメチルメタクリレート含量が90%未満である比較例(例)あるいは一段重合物(比較例、(例)例)に較べて分離性、透明性、黒褐色性ならびゲル化性のいずれにおいても優る点とが明らかである。又、比較例(例)より、本発明例の耐候性に対するオレイン酸カリウ

△の効果およびトルクの減少への効果が明らかである。

実施例 2.

実施例 1 と同様な反応容器を用い、無留水 2.0 部、ヴァルキルスルフォ酸鉄酸エスチルソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、ならびにメチルメタクリレート 8.0 部、ユーブチルアクリレート 2.0 部、ヨーオクチルメルカバタン 0.01 部とを仕込み容器下までにて、時間経過攪拌し、混合を完結させた(4)成分)。同様な操作下で、△部のメチルメタクリレートと△部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(4)成分)。

上記(4)成分のラテックスの△部と(4)成分のラテックス△部とをラテックス状で混合後、△部のスアリソルソーダを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて撹拌し試料回を調製した。逆つて、最終生成物はメチルメタクリレート△部とユーブチルアクリレート△部の(4)成分とメチルメタクリレート△部とエ

レート△部とユーブチルアクリレート△部の(4)成分とメチルメタクリレート△部とエチルアクリレート△部の(4)成分とからなる比較例(6)を、更に、△部のメチルメタクリレート△部のユーブチルアクリレートとの共重合体△部と上記△成分共重合体△部とからメチルメタクリレート△部、ユーブチルアクリレート△部の(4)成分とメチルメタクリレート△部、ユーブチルアクリレート△部の(4)成分とからなる比較例(6)をそれぞれ調製した。

又、△部のメチルメタクリレートと△部のユーブチルアクリレートとの共重合体△部(4)成分)および上記△成分共重合体△部とから、最終生成物がメチルメタクリレート△部、ユーブチルアクリレート△部の(4)成分とメチルメタクリレート△部、ユーブチルアクリレート△部の(4)成分とからなる比較例(6)を調製した。上記において、ラテックス混合物を塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて撹拌する試料(4)、(6)、(6)および比較例(6)は略めて省略した。

カルアクリレート△部の(4)成分との混合物である。同様にして、△部のメチルメタクリレートと△部のユーブチルアクリレートとの共重合体△部を△部の上記△成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物がメチルメタクリレート△部とユーブチルアクリレート△部の(4)成分とメチルメタクリレート△部、エチルアクリレート△部の(4)成分との混合物からなる試料(4)を調製した。更に△部のメチルメタクリレートと△部のユーブチルアクリレートとの共重合体△部を△部の上記△成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート△部とユーブチルアクリレート△部の(4)成分と、メチルメタクリレート△部とエチルアクリレート△部の(4)成分との混合物からなる試料(4)を調製した。また同様な操作にて、△部のメチルメタクリレート△部のユーブチルアクリレートとの共重合体△部と上記△成分共重合体△部とから最終生成物がメチルメタクリ

撹拌し、乾燥後の密度も試料(4)と操作同一で良好であったが、比較例(6)、(6)では、混合物の見掛けのガス膨胀率が常温以下になる為に常温で撹拌しても、混合物は凝結し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクラッシュにて粉砕してその特徴を調べた。

以下略

混合物組成物の組成 (a)成分+(b)成分	加工特性						熱可塑性 p(η _d ,a)
	BuMA	MA	EA	未官能化物	着色 性	グリセリン 時間(分)	
実験例 (a)	5.6	1.4	22.5	7.5	A	>60	6.3
(b)	9.2	2.6	22.5	7.5	A	60	9.3
(c)	4.9	0.9	22.5	7.5	AB	>60	7.3
比較例 (d)	2.7	0.4	35.5	7.5	A	40	25.5
(e)	1.4	0.5	24.5	7.5	A	35	36.3
(f)	6.4	1.5	32.5	7.5	B	>60	6.2
実験例 (b)	5.6	1.4	22.5	7.5	A	>60	6.3

図して最終生成物がメチルメタクリレート 2.5 部、エーテルアクリレート 1.5 部の (a) 成分とメチルメタクリレート 7.5 部と 0.5 部のエチルヘキシルメタクリレート (b) 成分) からなる試料 (a) を調製した。同様にして、上記 (a) 成分共重合体の 1/2 部を 1/2 部の (b) 成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート 4.9 部、エーテルアクリレート 1.4 部の (a) 成分とメチルメタクリレート 22.5 部、エチルヘキシルメタクリレート 7.5 部の (b) 成分) からなる試料 (c) を調製した。試料 (a) は実験例 (a) で用いたものと同一である。

又、上記 (a) 成分共重合体の 1/2 部を 1/2 部の (b) 成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート 2.7 部、エーテルアクリレート 0.4 部の (a) 成分と、メチルメタクリレート 35.5 部、エチルヘキシルメタクリレート 7.5 部の (b) 成分) からなる比較例 (d) を、更に、ヨリ部のメチルメタクリレート 6.4 部の (a) 成分とエーテルアクリレート 1.5 部の (b) 成分共重合体との粉体混合物からなる比較例 (e) を調製した。

特開昭50-123761(9)
(a) 成分中のエーテルアクリレートの量の多い比較例 (d)、(e) に比べると、本実験例 (a)、(b) は価値が少なく、透明性は優れており、熱着色性も優れる他、ゲル化時間も短く加工性も優れる。又、本実験例 (b)、比較例 (d) より (a) 成分中少くとも 1/2 部以上のエーテルメタクリレート (c) の場合は最終生成物中のエーテルメタクリレート (d) が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

実験例 (3)

実験例 (a) と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、1/2 部のメチルメタクリレートと 1/2 部のエーテルアクリレートとの共重合体 (a) 成分) に加え、1/2 部のメチルメタクリレートと 1/2 部のエチルヘキシルメタクリレートとの共重合体 (b) 成分) をそれを乳化重合液によって合成した。この共重合体 (a) 成分) の 1/2 部と、1/2 部の (b) 成分の共重合体とをラテックス状で混合後、1/2 部のポリオキシエチレンアルキルエーテルアオステアートを加え、調

の 1/2 部を 1/2 部の上記 (a) 成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート 6.3 部、エーテルアクリレート 2.7 部の (a) 成分とメチルメタクリレート 6.3 部、エチルヘキシルメタクリレート 7.5 部の (b) 成分) からなる比較例 (f) を調製した。又、1/2 部のメチルメタクリレートと 1/2 部のエーテルアクリレートとの共重合体を精製と塩化アルミニウムを用いて精製し、その 1/2 部と上記 (a) 成分共重合体を別個に精製した 1/2 部とをヘンシンルミキサーを用いて粉状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート 3.5 部、エーテルアクリレート 1.4 部の (a) 成分とメチルメタクリレート 3.5 部、エチルヘキシルメタクリレート 7.5 部の (b) 成分) からなる比較例 (g) を調製した。

以上の試料について、実験例 (a) と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表すに示した。

10

電球電合体複合物の組成		加工特性								
		组成 + 反応条件		未ゲル化 性		熟成性				
試料番号	組成 率 / %	未ゲル化 性	熟成性	熟成性	最大引伸率 (%)	脆性				
(a)	7.3	1.7	4.5	0.5	A	> 60	9.0	0.2	4.5	A
(b)	3.4	1.7	36.5	1.5	A	> 60	8.5	0.2	4.0	A
(c)	4.4	1.7	43.8	3.25	A/B	> 60	1.2	0.2	4.3	AB
比較物										
(d)	2.8	4	46.0	3.5	0	> 60	8.2	0.3	—	B
(e)	6	3.8	64.3	3.5	A/B	5.0	39.6	0.4	—	AB
(f)	3.4	1.7	27.5	1.5	B	1.0	13.1	0.4	—	0

卷之三

ルヘキシルアクリレートヨウの部との混合物を添加混合させて試料(4)を、又、ケニエヌ部のメチルメタクリレートとヨウ素酸のヨーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレートヨウ部とヨーニアルヘキシルアクリレートヨウの部との混合物を添加させて、試料(4)をそれぞれ合成した。同様な操作にて、ケニエヌ部のメチルメタクリレートとヨウ素酸のヨーブチルアクリレートを混合後、メチルメタクリレートノヨウ部とスチアチルアクリレートヨウの部との混合物を添加混合して比較例(4)を、又、ケニエヌ部のメチルメタクリレートヨウ酸のヨーブチルアクリレートと混合後ヨウ部のヨーニアルヘキシルアクリレートを添加混合させて比較例(5)を合成した。実験例1と同様な操作にて加工性を検討し結果を表すに示した。

両成分が両成分より多くなると未ゲル化物
が多くなる(比較例(1))、又、(1)成分中エーテル
アクリレートが優位量になると特に発色
が大きくなり、透明性が損われる(比較例(2))、
液体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生
し易くなり透明性、熱着色性もテックス状で
の混合物に比べて劣る(比較例(3))、これに
対し本透明例は全ての加工特性を満足している。

考古学

実験例1 と同じ反応条件下にて、まず 9.5 部のメタルメタクリレートと 0.5 部のユーピアルアクリレートとを混合させた（固成分）。次に 7.0 部のメタルメタクリレートと 2.5 部のユーピアルヘキシルアクリレートとの混合物を 1 時間に亘たり滴下し、更に、4 部のアルキルベンゼンスルファン酸ソーダを加え、攪拌して二液混合物 60 を得た。

同様を操作にてヨリ、 α 酸のメチルメタクリレートと、 β 、 γ 酸のエーテルメタクリレートとを重合後、ステンゴタクリレートとの混、ヨリエチ

試験 番号	二酸化物の測定			酸工特性					
	初期分一(1)底分 ml	初期 底分 ml	末期 底分 ml	初期 末期 底分 ml	初期 末期 底分 ml	初期 末期 底分 ml	初期 末期 底分 ml		
初期測定									
(1)	9.5	9.5	2.0	1	> 6.0	6.5	0.1	0.3	A
(2)	22.5	1.5	2.0	1	> 6.0	6.0	0.3	0.2	A
(3)	62.25	2.25	3.0	1	4.0	4.0	0.2	0.2	A
比較測定									
(12)	44.5	3.5	2.0	1	4.5	4.5	0.4	0.4	B
(13)	76	4	0	0	20	13	30	30	B

卷之三

(4)成分中、ヨーヨーテルヘキシルアクリレートが高重量の場合、すなわち、比較例(1)は特に影響が大で透明性が劣る性み、難着色性に劣る。比較例(7)についても同様である。これとは対照的に、ヨーヨーテルヘキシルアクリレートが少ない場合において本発明例は全ての加工特性において比較例に勝っている。

実施例 5

実施例2と同様な条件下表5に示すような二重結合物(4), (5), (6), (7), (8)を合成し、加工特性を検討した結果を表5に示した。いずれも加工性は良好であつた。

実験番号	二重結合物の組成										加工特性					
	(4) 成分					(5) 成分					(6) 成分					
	MMA	MA	AA	St	Stu	MMA	MA	AA	St	Stu	MMA	MA	AA	St	Stu	形状
(4)	40	20	—	—	—	—	35.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	4.0
(5)	30	15	30	—	—	—	35.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	4.7
(6)	30	15	—	—	—	—	35.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	4.7
(7)	30	15	—	—	—	—	35.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	4.7
(8)	30	15	—	—	—	—	35.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	4.7

※7は ヨーヨーテルヘキシルアクリレート
※7は アクリロニトリル
※7は エチレングリコールアクリレート
※7は スチレン

実施例 6

実施例5と同様な条件下表6に示すような二重結合物(4), (5), (6), (7), (8)を合成し、加工特性を検討した結果を表6に示した。いずれも加工性は良好であつた。

以下略

実験番号	二重結合物の組成										加工特性					
	(4) 成分					(5) 成分					(6) 成分					
	MMA	Stu	MA	AA	Stu	MMA	Stu	MA	AA	Stu	MMA	Stu	MA	AA	Stu	形状
(4)	30	15	30.3	13.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0
(5)	30	15	22.5	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.2
(6)	30	15	22.5	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0
(7)	30	15	22.5	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0
(8)	30	15	22.5	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0

実施例 7

実施例 1 と同様の操作にて、3部のメチルメタクリレートと2部のアチルアクリレートを共配合後、更に、2部のメチルメタクリレートと5部のアチルアクリレートの混合物を添加配合させる。得られたエマルジョンを離型粉および塩化アルミニウムを含む液中に調製後つづいて固形分に対して0.1%のオレイン酸カリウムを加え、つづいて加熱し基团反応を進行させて試料(4)を得た。同様な操作にて3部のオレイン酸カリウムを加え試料(4)を、3部のオレイン酸カリウムを加え試料(4)を0.05部のオレイン酸カリウムを加え比較例(13)を、4部のオレイン酸カリウムを加え比較例(14)を合成し、オレイン酸カリウムを含まない場合を比較例(15)としてその時の粒度分布と加工特性との関係を表 7 に示した。

試料	二液混合物の組成 物成分(%)	粒度分布(%) 10 ⁻² ~40 ⁻² 40 ⁻² ~100 ⁻² 100 ⁻² ~300 ⁻² 300 ⁻² ~500 ⁻²	粒度分布(%)				最大粒径 (μ, m)
			粒度 (μ)	粒度 (m)	粒度 (μ, m)	粒度 (m)	
試料(4)	37.2 45.1 17.7	0 47.0 14.1 37.9 4.7 18.0	9.7	3.5	9.7	3.5	4.3
試料(13)	37.2 45.1 17.7	0.05 21.0 37.0 30.3 3.9 16.0	9.7	4.3	9.7	4.0	3.7
試料(14)	37.2 45.1 17.7	5 0.1 23 30.5 27 23.7	10.4	3.7	10.4	3.7	3.9
比較例(15)	37.2 45.1 55.4	4 0.1 20.5 30.2 24.3 24.9	18.6	3.9	18.6	3.9	4.0

以上から明らかのように、オレイン酸カリウムが0.1部未満(比較例(14) (15))ではより以下の優勢が多く、又、塩化ビニル樹脂と配合した時の強度トルクが大である。添加量が5部をこえると「比較例(14)」、塩化ビニル樹脂に配合した場合の透明性が著しく損われる。

本発明例は全ての強度を満足させる。

実施例 8

本発明によつて得られる種々の加工特性について、試料として実施例7で合成した試料(4)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(4)を含まない場合を比較例としてある。

- 実施例7に示した条件下で3.6押出機にて成形したマーダイシートノビ厚に加压アレスし、ダンベル試片を作製してノビにて引張試験(引張速度3.0mm/分、試長20mm)を行つた。試料(4)を含まない場合の伸びが30.0%であるのに對して試料(4)を3部含む試料は45.8%の伸びを示した。
- 更に加压アレス板を160℃にて加温後、真

空成形をなこなつたところ、試料(4)を含むものは簡単に破れ崩落不能であつたが、試料(4)を3部含む試料は深板りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル(平均粒度2.0μ)1.0部、日本日清脂(メチルメタクリレート、アクリエン、ステレン共重合樹脂、オクタブレン0.20%、三共レノイヨンエヌエー製)1.0部、およびオクチル酸カルチウム安定剤1.5部、セボキシル酸安定剤1.5部、ブチルステアレート1.0部、脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に試料(4)を1部混合し、40.0%のブロー成形器を用いてブロー成形性のテストをなこなつたところ、試料(4)を含む場合は時間過版してもブローポトルの表面は、變形・半光沢があり、スクリュー回転数を増加しても成形トルクは時間一定であつた。比較例(15)を用いた場合はスクリュー回転数の増加と共にトルクが増大し生産性は向上しなかつた。一方、試料(4)を含まぬものは過版開始後、約1時間でポトルの表面が肌焼れしブローポ

クが溶融になつた。即ち、試料(i)を混和することにより長時間、高速度にて安定な選択が可能である。

(i) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1,200)
 ノロコ部、塩素安息継2.2部、アルステアレート0.7部、ステアリン酸0.2部を上記市販の耐候性塗膜性成形材ノロ部と共に試料(i)をノロ部混和し、ノロ部押出機にて中空パイプを成形したところ、表面ツヤの良く、ゲル化の進んだパイプが長時間に亘つて成形できた。試料付を含まぬものはアーマークの多い光沢のないパイプを生産した。

(ii) 実施例ノに示した軟質配合にて試料(i)をノロ部含むロールシートを同様な条件で作成後、ノロ部に加圧プレスし、ダンベル試片となしてよりてにて引張り試験をおこなつたところ強度、伸び共に試料付を含むものが大きであった。

特許出願人 三井レイヨン株式会社

代理人弁理士 吉沢敏夫

? 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目2-4 中浜アパート803号

篠田三美

広島県大竹市黒川3丁目2-4 中浜アパート803号

長谷川 篤

広島県大竹市黒川3丁目ノ-2-401 中浜アパート

篠田正弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.